PbO, Na_2O を含む溶融ケイ酸塩の電気伝導度測定*

芦塚正博** 大谷正康**

Masahiro Ashizuka and Masayasu Ohtani : The Measurement of the Electrical Conductivity of Silicate Melts Containing PbO and Na_2O. The electrical conductivity of molten slag was measured by many researchers but their results are not always consistent.

Reinvestigation is therefore necessary to clarify the reason of disagreement.

The results obtained are as follows :

(1) The true resistance of the electrolyte R_T, was calculated by the equation, $R_m=R_T+\Delta R$, where R_m is the measured resistance. ΔR depends on the frequency, f, in the relation, $\Delta R \propto 1/f^n$, in which n is nearly 1.0 for 0.1 D KCl aq. solution, KNO_3 and KCl salts, Na_2O-SiO_2 melts and varies from 0.5 to 0.8 for PbO-SiO_2 melts. Therefore, the true resistance of the melts is obtained only by the extrapolation to infinite frequency.

(2) The cell constants measured at 15°~30°C, 350°~500°C and 850°~900°C with 0.1 D KCl aq. solution, KNO_3 salt and KCl salt, respectively, were nearly equal within the experimental error.

(3) For PbO-SiO_2 melts, the effect of ΔR on the electrical conductivity is remarkable with the increase of PbO concentration and temperature, Log k did not show a linear relation with $1/T$ in the range of low PbO concentrations.

(4) The electrical conductivity of Na_2O-SiO_2 melts obtained by the extrapolation to infinite frequency was higher than those of previous researchers and the result at 1 KHz was almost similar to that of Mori-Matsusita.

There was no effect of atmospheres of the cell on the electrical conductivity for the slags used.

(Received November 14, 1968)

I. 緒 言

溶融スラグの物性測定の一手段として，電気伝導度の測定が多くの人々によつて行なわれてきた．しかし，その得られた結果の間には測定誤差以上の差が認められ，結論は必ずしも一致していない．

水溶液，溶融塩の場合には相当の精度で一致が認められているにもかかわらず，溶融スラグの電気伝導度の測定結果が必ずしも一致していない理由は，高温測定に帰因する実験条件設定の困難さ，槽定数 (cell constant) が小さいこと，あるいはスラグ - メタル界面現象に関するデータの不足，などが考えられる．電解質溶液中に電極を浸漬すると，その界面には電気二重層が形成され，これを考慮しないと大きな誤差の原因となる．また電気伝導度測定において，測定抵抗は周波数に依存するはずであり，従来の測定者はこの点につき比較的安易に考えていたことに注目し，抵抗におよぼす周波数の影響を詳細に検討した上で，代表的な系について測定を行ない，従来の結果と比較した．

II. 測定上の基本的事項

1. 抵抗成分，容量成分，位相角の関係

抵抗 - コンデンサー直列結合回路に交流が流れる場合，インピーダンス Z は (1) 式で表わされる[1]．

$$Z=V/I=\sqrt{R^2+1/\omega^2C^2}$$
$$=R\sqrt{1+\tan^2\theta}=R\sec\theta \qquad (1)$$

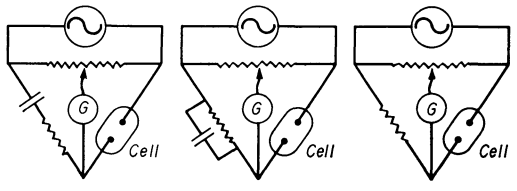
この場合，電流と電圧間の位相のずれ θ は (2) 式で示される．

$$\theta=\tan^{-1}(1/\omega CR) \qquad (2)$$

すなわち，容量，抵抗を有する回路を交流が流れると電圧 (V) は電流 (I) より θ だけ位相が遅れることになり，この場合の測定抵抗は純抵抗 R でなくインピーダンス Z である．

(1) 式より θ が大きくなると純抵抗 R とインピーダンス Z の差が大きくなることがわかる．スラグ - メタル界面では電気二重層などのコンデンサー成分が存在するので，これを考慮して測定を行なわなければならない．

電気伝導度測定に従来用いられているブリッヂ型式を **Fig.1** に示す．このうち (a), (b) は 2 重層容量を考慮して補



(a) (b) (c)

Fig.1 Several types of the bridge circuit

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy Tohoku University, Sendai)

* 1968年9月本会仙台大会に発表

(1) 高橋：電気化学，**25** (1957), 27; **29** (1961), 722.

償容量を付加したものであり，(c)にはこの考慮がなされていない．いま Fig.1(c)のブリッヂを用いて水溶液，溶融塩

Table 1　Relation between R and Z in various electrolytes (calculation)

Electrolyte (Electrode)	C_m (μF)	R_m (ohm)	$\theta°$	R/Z	Error
Aqueous solution (Platinized Pt)	1000	10	0°53′	0.9999	0.01%
Aqueous solution (Smooth Pt)	5	70	24°30′	0.910	9%
Fused salt (Smooth Pt)	10	100	9°	0.988	2.2%
Molten slag (Smooth Pt)	100	0.5	72°30′	0.299	70.1%

および溶融スラグの電気伝導度を測定した場合の R と Z の関係を算定してみると **Table 1** のごとくなる．ここに各系の容量，抵抗成分は水溶液(Ⅰ，Ⅱ)，溶融塩(Ⅲ)，溶融スラグ(Ⅳ)に関する測定条件を考慮して見積つたものである．Ⅰは白金黒鍍金白金電極を用いた水溶液における電気伝導度の測定例で，容量成分が数千 μF ときわめて大きいため，ブリッヂ回路(c)でも十分な正確度で測定が可能である．これに対しⅡは水溶液について平滑白金電極を用いた測定例で，容量成分が小さいため R と Z の間に若干の差が生じている．Ⅲの溶融塩でも同程度の差が出ており，ブリッヂ(c)は原理的な誤差を避けられず，厳密な測定には使用できない．さらに溶融スラグの場合，一般の測定条件では槽定数が小さいため，測定抵抗は小さく，また容量成分も小さいため位相のずれが大きく，純抵抗と測定抵抗の差が大きくなる．したがつて，この場合は補償容量をもつたa,bのごときブリッヂを採用する必要がある．

2. スラグ-メタル界面の等価回路

一般にスラグ-メタル界面は容量 C_m と抵抗 R_m の直列結合回路と仮定して測定される(2)．すなわちそのときの等価回路は Fig.2(a)のようである．一般に白金のような不活性

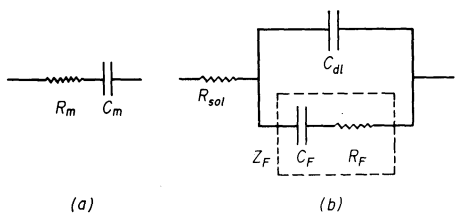


Fig.2　Equivalent circuit for slag-metal interface
R_m, C_m : measured resistance and capacitance
R_{sol} : Solution Resistance
C_{dl} : double layer capacitance
Z_F : Faradaic Impedance

(2) 外島：基礎電気化学，(朝倉書店)．

の電極を使用した場合には，界面では電極反応が起こらないと考えることが出来るので，このときの界面の等価回路は **Fig.2**(a)で，R_m を溶液抵抗 R_{sol} に，C_m を 2 重層容量 C_{dl} に置き換えたものに相当する．電極として黒鉛棒を使用する場合には，スラグ - 黒鉛電極界面では (3) 式で示されるような反応が形成されている．

$$C(g) + O^{2-}(\text{in slag}) = CO(g) + 2e \qquad (3)$$

この場合には 2 重層容量 C_{dl} がファラデー・インピーダンス Z_F によつて短縮された Fig.3 (b) の等価回路が採用され(2)，かかる場合にはファラデー・インピーダンス Z_F を分離する必要がある．白金電極のような不活性電極を使用し，補償容量を使用する場合でも，ブリッヂとして Fig.2 (b)を使用する場合は，測定抵抗 R_p，測定容量 C_p がそのまま R_m, C_m に対応するわけでなく，(4)式により換算が必要である(3)．

$$R_m = R_p\left(\frac{1}{1+\omega^2 C_p^2 R_p^2}\right),$$
$$C_m = C_p\left(\frac{1}{1+\omega^2 C_p^2 R_p^2}\right) \qquad (4)$$

3. 抵抗成分と周波数の関係

白金黒鍍金白金電極以外の電極を用いると，補償容量を使用してブリッヂの平衡を完全に行なつても，測定抵抗成分の中には，溶液抵抗以外に周波数に依存する抵抗 ΔR が存在することが，Wien 以来多くの人々により報告されており(4)～(6)，測定抵抗 R_m は(5)式で表わされる．

$$R_m = R_{sol} + \Delta R \qquad (5)$$

ΔR と周波数の関係は一般に (6) 式で示される．

$$\Delta R = a/f^n \qquad (6)$$

種々の電極について，n は 0.5～1 の値として報告されている．**Fig.3** は測定抵抗と周波数の関係を示したものである．図中(e)は 10 mm×10 mm の白金板に白金黒をつけた 2 枚の電極を並列に置いて測定した場合で，ΔR は非常に小さく，白金黒鍍金電極では ΔR を無視できるという従来の結果と一致している．このときの容量成分は約 4000 μF という非常に大きな値を示した．Fig.3(a)～(d)は電極として平滑白金を使用した場合で，$CaO\text{-}SiO_2$, $PbO\text{-}SiO_2$, KCl 溶融塩，0.1 D KCl 水溶液の例を示した．これらの測定値より (6) 式の n を求めると，$CaO\text{-}SiO_2$, KCl 溶融塩，0.1 D KCl 水溶液では $n \simeq 1$ であるが，$PbO\text{-}SiO_2$ 系では $n \simeq 0.5 \sim 0.8$ の値をとる．図より明らかなように，平滑白金電極を使用した場合には，周波数の影響が非常に大きく，ΔR の寄与は無視できない．ΔR は (6) 式より明らかなように，周波数の逆数で示されるため，周波数を高めることにより減少さ

(3) 横河万能ブリッヂ取扱説明書．
(4) M. Wien : Wied. Ann., **58** (1896), 37.
(5) G. Jones and S. M. Christian : J. Amer. Chem. Soc., **57** (1935), 272.
(6) M. Shaw and E. Remick : J. Electrochem. Soc., **97** (1950), 324.

せることができる．電解質の抵抗を測定するには比電導度既知の標準溶液を用いて槽定数を実験的に決定しておき，

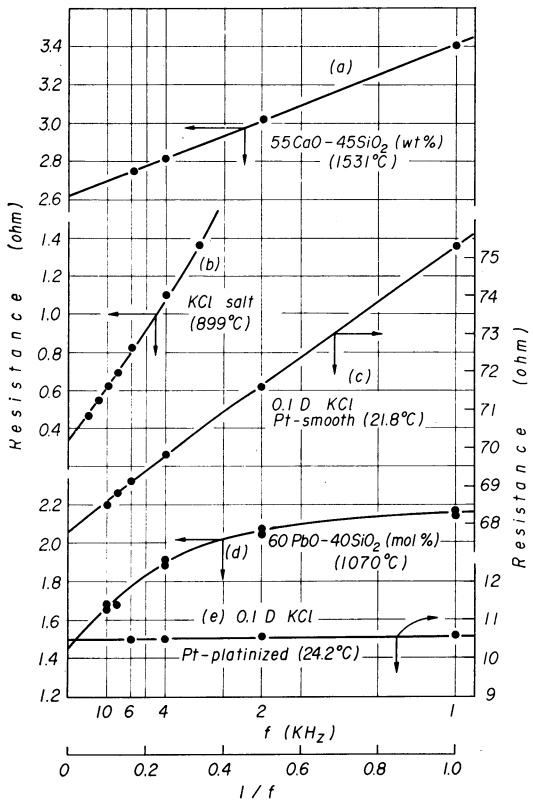


Fig.3 Apparent resistance as a function of frequency

未知試料溶液は，その抵抗を求めるのみで電導度を算出するのが一般的である．このときに利用される標準溶液の比電導度としては，物性定数表[7]などに掲載されている標準KCl水溶液が利用されるが，その値は一般に白金黒鍍金白金電極を用いて測定したもので，Fig.3(e)より明らかなように測定抵抗の周波数依存性はきわめて小さいため，検出の簡便さを考え可聴周波数の1KHzで測定されており，1KHzを使用すべき原理的理由はない．平滑白金電極での電導度測定において，槽定数を決定する場合，1KHzで測定した例もあるが[8]，Fig.3(a)～(d)より明らかなように，平滑白金電極の場合は波周数による ΔR の寄与が大きく，1KHzの周波数では ΔR が大きく関与した状態で測定しており，真の値からずれている．このような場合は，周波数の無限大外挿を行なうことにより，白金黒鍍金白金電極の場合の測定値と一致することになる．

III. 槽 定 数 の 決 定

長さ l，断面積 S の物質の比電気伝導度 k と測定抵抗 R の間には(7)式のような関係がある．

$$R=(1/k)\,(l/S)=C/k \qquad (7)$$

$C=l/S$ は被測定物の幾可学的形状により定まる定数で，槽定数と呼ぶ．したがつて比電導度が既知の溶液を用いて抵抗を測定し，(8)式により槽定数を実験的に測定できる．

$$C=k\cdot R \qquad (8)$$

槽定数 C が求まると，未知試料溶液の比電導度 k は，その抵抗を測定することによりただちに求めることができる．実際の測定においては，測定抵抗 R_m にはリード線抵抗 R_e なども入つてくるため，あらかじめリード線抵抗 R_e を測定しておき，測定抵抗 R_m より差し引く必要がある．

$$R=R_m-R_e \qquad (9)$$

したがつて，槽定数 C，比電導度 k，抵抗の間には，つぎのような関係がある．

$$C=k\cdot(R_m-R_e) \qquad (10)$$

$$k=C/(R_m-R_e) \qquad (11)$$

槽定数 C の決定には一般にKCl水溶液が用いられているが，このセル部を高温で使用する場合には，電極の熱膨張などの影響が考えられるため，その補正もかね溶融塩を用いて高温で槽定数を決定した例もある[8]．

本研究では，まず0.1 D KCl水溶液，溶融 KNO_3 塩，溶融KCl塩の3種類の電解質を用い，15°～30°C，350°～500°C，800°～900°Cの三つの温度領域について，測定抵抗成分の周波数依存性を考慮して槽定数 C の決定を行ない，温度との関係を考察した．

1. 実 験 装 置

実験に使用する測定装置を回路部分については **Fig.4**，セル部は **Fig.5** に示す．回路部分は交流発振部，ブリッヂ

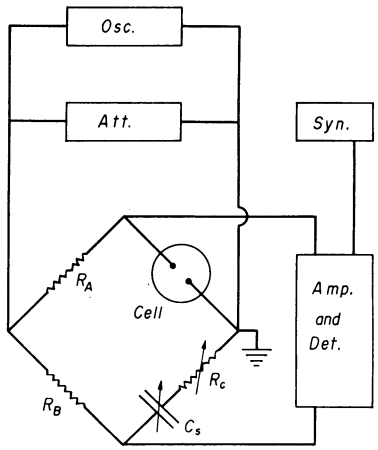


Fig.4 Measuring circuit
Osc : Oscillator, Att : Attenator, Amp : Amplifier
Det : Detector, Syn : Synchroscope

部，検出部から成立つている．Rc発振器Oscにより発生した交流を抵抗型減衰器によりセル部にかかる電圧が10 mVになるように調整する．ブリッヂ回路はYEW-Z-13A型を用い，測定範囲を広げるため可変容量箱(200 pF～11.111 μF)を付加した．平衡点検出器としては同調検出器

(7) 電気化学便覧(丸善)，電気化学協会編．
(8) 加藤，蓑輪：鉄と鋼，**52**(1966)，580；溶鋼溶滓部会第3回シンポジウム“溶滓における電気伝導度”

を用いた．本器は 20 Hz～20 KHz の選択増幅器（利得 90 db）として利用でき，付随している検出器により平衡点を求めることが出来るほか，出力端子をシンクロスコープに結合することにより波型を観察でき，検出度をさらに高めることができる．Fig.5 に示したセル部は内径 35 mmϕ，高さ 55 mm の Pt·10% Rh るつぼで，電極としては，1 mmϕ の白金電極 2 本を用い，その間隔はベークライト板に 12 mm 間隔にほつた溝に電極を入れ，常に一定に保つことができた．電極の上下は回転ギヤーで行ない，高感度交流真空管電圧計を用いて電極とスラグの接触点を求め，それより正確に 10 mm 浸漬させた．

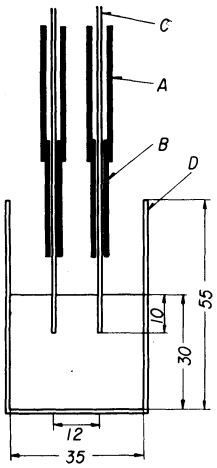


Fig.5 Conductivity cell
A : Alumina tube O.D.6 mmϕ, I.D. 4mmϕ
B : Alumina tube O.D.2 mmϕ, I.D.1 mmϕ
C : Pt rod 1 mmϕ
D : Pt crucible I.D.35 mmϕ H=55 mm

2. 0.1 D KCl 水溶液による槽定数の決定

特級の KCl を 7.4789 g 正確に秤り，それを高純度水 1000 mL に溶解し，0.1 D KCl 標準溶液とした[7]．高純度水はイオン交換樹脂で精製した水をパイレックス製の蒸溜器により蒸発したものを用いた．測定抵抗と周波数の関係の一例は Fig.3 (c) に示した．これらのデータを用いて，1 KHz，無限大周波数の場合について槽定数を求めた結果を **Fig.6** (a) に示す．本測定における溶液の深さは 3 cm であるが，浴深さを 2 cm，4 cm に変化させても槽定数への影響は実験誤差内で認められなかつた．

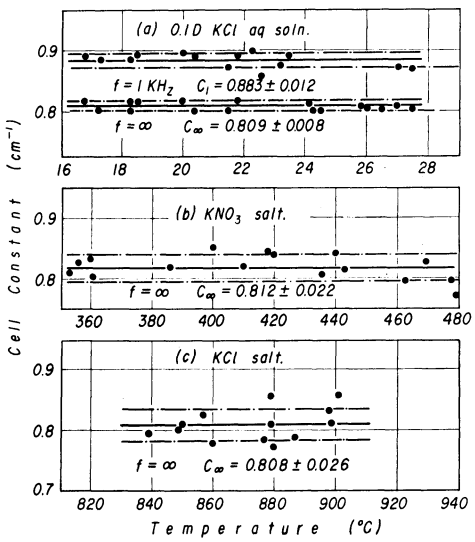


Fig.6 Cell constant measured with 0.1 D KCl aq. soln, KNO_3 salt, and KCl salt

3. 溶融塩による槽定数の決定

KNO_3 を用いた場合は 400°C 近傍で，KCl の場合は 850 °C 前後で槽定数を決定した．用いた KNO_3，KCl は特級試薬である．KCl の場合，測定抵抗と周波数の関係の一例を Fig.3 に示した．図より明らかなように ΔR の寄与は非常に大きい．周波数を無限大に外挿した場合の抵抗 R_∞ より計算した槽定数を Fig.6 (b), (c) に示す．KNO_3, KCl の比電導は溶融塩記載のデータによつた．

蓑輪-加藤[8]は KCl 水溶液および溶融塩を用いて槽定数を決定し，電極を 10 mm 浸漬した場合それぞれ，C_1=3.88，C_2=3.46 の値を得，その値の相違は電極の熱膨張による電極等価面積の増加に原因すると結論を下している．これに対し，本実験では Fig.6 (a), (b), (c) より明らかなように KCl 水溶液，溶融塩[9]のそれぞれについて求めた槽定数は実験誤差内で差異を認めることができなかつた．

加藤 - 蓑輪の実験条件を再検討してみると，溶融塩に対しては $f>7$ KHz の周波数を用いたのに対し，KCl 水溶液に対しては $f=1$ KHz の周波数を使用している．普通水溶液の測定で $f=1$ KHz の周波数を用いているのは，II.3. で述べたように白金黒鍍金白金電極を使用することにより抵抗の周波数依存性を無視することができたため (Fig.3 (e) 参照) であり，同氏らのように電極として平滑白金を使用すると，Fig.3 (a)～(d) より明らかなように，周波数により変化する抵抗 ΔR がある．かかる場合は無限大周波数外挿より得られた抵抗から槽定数を決定すべきであり，著者らの実験により得られた ΔR を参考にすると約 10% 程度減少し，ほぼ一致すると推定される．

白金の熱膨張係数[10] を用いて電極の等価面積の増加の程度を推定すると 1000°C でも 1% 以下と推定され，これは実験誤差内に含まれる．

以上より 20°～1000°C の温度範囲内では槽定数の温度依存性は無視し得ると考えられる．溶融塩の ΔR は非常に大きく，正確な抵抗を求めるためには 40 KHz 以上の周波数を用いる必要があり，また基本になる溶融塩の電導度自身 KCl 水溶液ほど信頼できないため，本研究での槽定数は 0.1 D KCl 水溶液で求めた値を用いることにした．

IV. PbO-SiO_2 スラグの電気伝導度測定

測定抵抗と周波数の関係を Fig.3 に示すが測定抵抗は周波数により変化しており，(6) 式を用い n を計算すると $n\simeq$ 0.5～0.8 の値をとり，他の電解質の測定値とは大分異なつている．1 KHz から 3 KHz までの周波数の変化に対する抵抗の変化は少なかつたが，4 KHz から急激に減少している．この周波数変化により無限大外挿して得られた抵抗値より

(9) 溶融塩物性表（化学同人社）．
(10) 武井 編：実験電気化学，丸善 (1955)．

計算した電導度および3 KHz での測定値と温度の関係を示したのが **Fig.7** であり，これには他の研究者の結果も同時に示している．

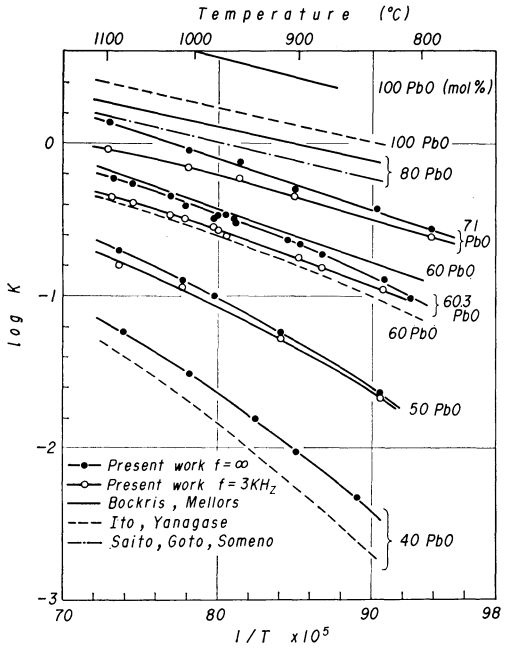


Fig.7 Electrical conductivity vs reciprocal of absolute temperature in PbO-SiO_2 system

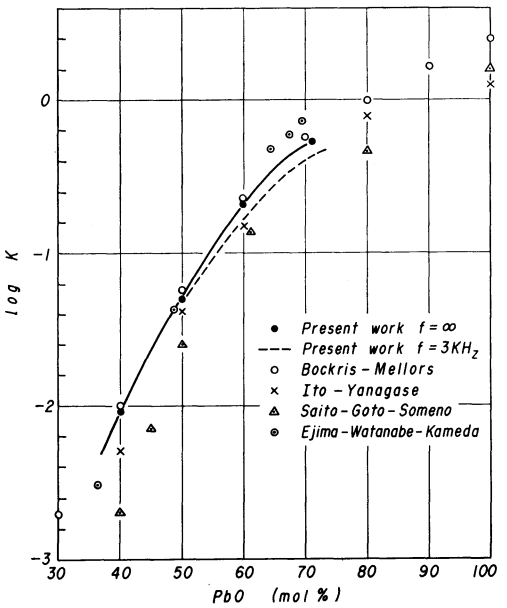


Fig.8 Electrical conductivity vs PbO mol percent in PbO-SiO_2 system at 900°C

これにより明らかなように温度が高いほど，スラグ中の PbO の量が多いほど電導度に対する ΔR の影響が現われている．

また電導度と温度の関係は，従来の報告と同様に，PbO の量が少ない組成では $\log k - 1/T$ の関係は直線では近似できなかつた．

Fig.8 は 900°C における電導度と組成の関係を示したもので，他の研究者の結果も同時に示している．Bockris-Mellors[11] は白金黒鍍金白金電極を使用して槽定数を決定しているが，その電極をスラグにおける測定に利用したかどうかは明らかでない．伊藤 - 柳ケ瀬[12] は 8 KHz，斎藤 - 後藤 - 染野[13]，江島 - 渡辺 - 亀田[14] は 1 KHz での結果である．これらの間にはかなりの不一致がみられるが，原因の一つは測定抵抗の周波数依存の項 ΔR を無視したことにあると考えられる．この ΔR は電解質の種類，測定温度，使用周波数，電極の浸漬深さなどにより異なつている．そのためすべての場合に 1 KHz の周波数を使用しても，槽定数を決定するために使用する KCl 水溶液の ΔR と PbO-SiO_2 スラグでの ΔR は異なる．しかもセル部分の電極間隔，浸漬深さなどが異なると両者の ΔR の相対的関係も異なつてくる．それで電極と電解質界面の性質によつて生ずる ΔR が関与するような条件，すなわち 1 KHz の周波数で測定すると異なつた結果を得やすい．Fig.7 より明らかなように，PbO の量が少なくなるとともに ΔR の寄与も小さくなつている．たとえば 39.7 PbO-60.3 SiO_2 のスラグの場合は無限大周波数と 3 KHz の値はほとんど実験誤差内におさまつており顕著な差は認められない．それで電気伝導度に対する周波数の影響を調べる場合に，39.7 PbO-60.3 SiO_2 組成のスラグのみで検討を行なう ΔR の寄与が小さいために，一見その影響が存在しないかのようであるが，これは使用したスラグの電気伝導度が小さいために現われた現象で，それを基にしてすべてのスラグ組成について低い周波数を用いると，誤つた結論を得る可能性がある．

なお，伊藤 - 柳ケ瀬，江島 - 渡辺 - 亀田らは $2PbO \cdot SiO_2$ の化合物の存在する組成付近で電気伝導度 - 組成曲線に屈曲点が存在するのを認めているのに反し，Bockris らはケイ酸含有量の増加とともに電気伝導度は連続的に減少すると述べている．両者の見解の相違である $PbO \cdot SiO_2$，$2PbO \cdot SiO_2$ 組成で屈曲点の有無の問題は ΔR の考慮を十分行なつて，精度を上げて測定した上で判断すべきであろう．

V. Na_2O-SiO_2 スラグの電気伝導度測定

測定抵抗 R_m と周波数の関係は水溶液の場合と同じように (5)，(6) 式で表わされ，0.4 KHz から 6 KHz の範囲内で $n \simeq 1$ であつた．1 KHz での ΔR_1 と温度の関係を示したのが **Fig.9** である．この ΔR_1 と無限大周波数外挿の抵抗値 R_∞ を 40 Na_2O-60 SiO_2 の場合について調べてみると，1300

(11) J.O'M.Bockris and G.W.Mellors : J.Phys.Chem., **60** (1956), 1321.
(12) 伊藤，柳ケ瀬：日本鉱業会誌，**72** (1956), 457.
(13) 斎藤，後藤，染野：鉄と鋼，**53** (1967), No.10, S-260.
(14) 江島，渡辺，亀田：私信，昭和 43 年度春期大会講演概要．

°C 以上では ΔR_1 はかなりのばらつきが見られるが，そのときの R_∞ は ±5% 以内でかなりよく一致している．ΔR はスラグ-電極の界面状態と関連していると考えられ，電極の表面粗度および電極の前処理などが影響すると推定される．これらの条件は高温において各実験ごとに一定にすることが非常に困難と考えられる．これらのことが ΔR のばらつきの大きな原因と推測される．しかしこの ΔR は周波数を高くすることにより小さくしうるため，周波数無限大で測定した抵抗には界面状態の不同に由来するばらつきは消失し，実験誤差は小さくなる．

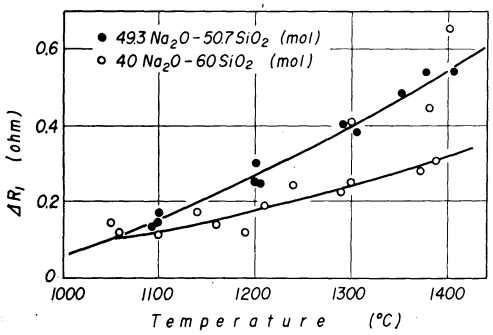


Fig.9 Relation between ΔR and temperature measured at 1 KHz

Fig.10 は 1100°C におけるスラグ組成-伝導度の関係を

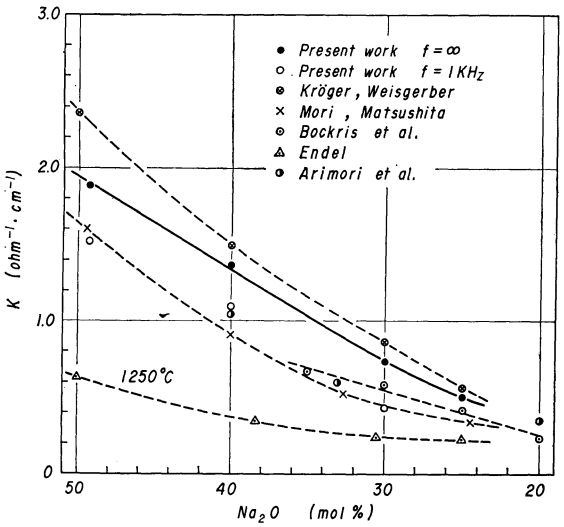


Fig.10 Electrical conductivity vs Na_2O mol percent in Na_2O-SiO_2 system at 1100°C

示したもので，他の研究者の結果[15][16]も併示してある．本研究での 1 KHz の値は f=1 KHz の場合，得られた C_1=0.883 を使用して求めたものである．本実験の 1 KHz の測定結果は森-松下[17][18]の結果と類似しているが，両氏は 1 KHz の周波数で，ブリッヂ回路として Fig.1 (c) を使用している．**Fig.11** は無限大周波数外挿より得られた電気伝導度と温度の関係を示したものである．

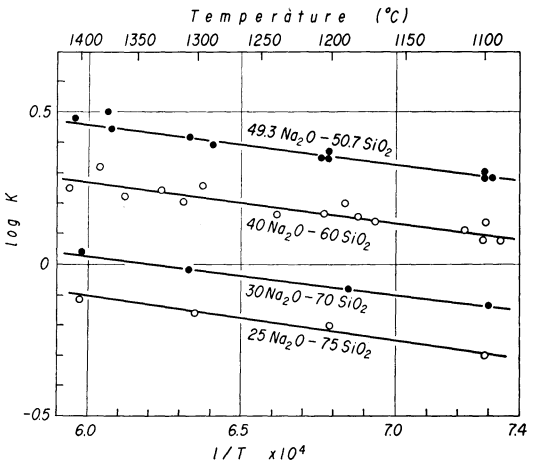


Fig.11 Electrical conductivity vs reciprocal of absolute temperature in Na_2O-SiO_2 system

電極面のガス雰囲気中に酸素があると界面で(12)式のような

$$O_2+4e \rightleftharpoons 2O^{2-} \qquad (12)$$

電極反応が形成され，炉内雰囲気の影響を見るために 1300°C で空気中，Ar を 500 cc/min, 1500 cc/min 流した場合につき測定したが実験誤差内で一致した．1100°C でも同様の実験を試みたが雰囲気の影響を認めることが出来なかつた．

VI. 結　　言

(1) すべての電解質について測定抵抗は周波数によつて変化し，周波数が高いほど小さい値を示した．周波数により変化する抵抗成分 ΔR と周波数の間には $\Delta R \alpha 1/f^n$ の関係があり，一般の電解質については $n \simeq 1$, PbO-SiO_2 スラグについては $n \simeq 0.5 \sim 0.8$ の値を示した．

(2) 槽定数の温度依存性を求める目的で KCl 水溶液 (20°～30°C)，溶融 KNO_3 塩 (350°～500°C)，溶融 KCl 塩 (840°～900°C) で測定を行なつたが，実験誤差内で温度の影響を認めることができなかつた．

(3) PbO-SiO_2, Na_2O-SiO_2 系について電気伝導度の周波数依存性を考慮すると従来の研究者の結果の不一致点はかなり小さくすることができる．

(4) 40 Na_2O-60 SiO_2 (mol) スラグ，温度 1100°, 1300°C にて雰囲気の影響を調べたが，実験精度内でその影響を認めることが出来なかつた．

実験遂行ならびに討論に有益な示唆を与えられた徳田助教授ならびに研究室各位に感謝の意を表する．

(15) K. Endel and J. Hellbrugge : Glastech. Ber., **20** (1942), 16, 277.
(16) 有森，井原，山本：溶融塩，**5** (1962), 785.
(17) 森，松下：鉄と鋼，**38** (1952), 283.
(18) 松下，森：東大生研報告，**3** (1953), 96.
(19) C. Kröger und P. Weisgerber : Z. Phys. Chem. Neue Forge, **18** (1958), 90.